

wird, und auf etwa das Vierzigfache bei schwächer, optimaler Benzolzugeabe (das Maximum liegt bei etwa 0,2 g Benzol/g Aluminiumoxyd von mittlerer Korngröße bei diesen Versuchsbedingungen). Dabei werden die Spektren der Porphyrin-Komplexe in eine andere Spektralform umgewandelt. — Solche Beobachtungen sind für die vielfach erprobte Fluoreszenzchromatographie¹⁾ wichtig. Stärke und Farbe der Fluoreszenz können auch hier vom Befeuchtungszustand abhängen und lassen sich dann durch Variation der zugegebenen Flüssigkeit verändern, auch ohne daß eine weitere „Entwicklung“ beabsichtigt ist. Gewissermaßen eine Umkehrung dieses Verfahrens ist die „negative Fluoreszenzchromatographie²⁾: Die gesuchten Stoffe vermindern die Fluoreszenz, welche dem Adsorber durch organische oder anorganische Luminophore beigebracht wird, bei Erregung durch UV-Licht entstehen dunkle Zonen.

„Adsorptionsindikatoren“ (Fajans, Kolthoff) eignen sich zu Titrationen. Wenn z. B. ein Silberchlorid-Niederschlag durch Umladung instand gesetzt wird, eine in Lösung vorliegende Ionensorte eines fluoreszierenden Stoffes (Fluorescein) anzulagern, sinkt die in der Lösung erregbare Fluoreszenzintensität stark ab. Die Feststellung dieses Umladungspunktes gibt also Auskunft über die Änderung der aktiven Stellen der Grenzflächen. — Die Bestimmung der Gleichgewichtsverteilung zwischen einer Lösung und einem suspendierten festen Körper kann durch fluoreszenzphotometrische Bestimmung der in der Lösung anfangs und nachher vorhandenen Farbstoffkonzentration erfolgen. Aus der Differenz wird die vom Adsorber aufgenommene Menge errechnet (die Farbstoffkonzentration am Adsorber selbst ist in direkter Weise nur mit großer Unsicherheit messbar!). Ein Vorteil gegenüber der kolorimetrischen Bestimmung beruht wieder auf der besonders großen Nachweisempfindlichkeit, die auch ein Vordringen zu besonders kleinen Konzentrationen ermöglicht. Die Verteilungszahlen bringen die bekanntlich außerordentlich selektiven Beziehungen zwischen den Grenzflächen und den anzulagernden Stoffen (und den Flüssigkeiten) zum Ausdruck. Die Fluoreszenzphotometrie bedeutet in diesem Zusammenhang nur ein sekundäres Hilfsmittel. Sie ist auch für den Adsorptionsvorgang an Aktivkohle anwendbar, an der direkte Farbuntersuchungen nicht möglich sind.

Weitere Methoden und Anwendungen

Die Fülle der Lumineszenzerscheinungen ist groß (und wird bei Hinzunahme der anorganischen Luminophore mit ihrem zum Teil abweichen den Verhalten noch größer). Ich erwähne hier nur, ohne weiter darauf einzugehen, daß die Untersuchung des Nachleuchtens nach Schluß der Erregung neuerdings wichtige wissenschaftliche Ergebnisse liefert hat (Jablonski, Pringsheim und Vogels, Kautsky und Merkel, G. N. Lewis und Mitarb., Schüler und Woeldike), und daß die Untersuchung der von Weigerl entdeckten polarisierten Fluoreszenz (durch Pringsheim u. a.) und der Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Schwingungsrichtung von polarisiertem erregendem Licht für Strukturuntersuchungen große Bedeutung hat, gerade im Hinblick auf das hier gestellte Thema. Dazu tritt ein die verschiedenen Methoden übergreifendes sehr wichtiges und vielseitiges Arbeitsfeld, die Fluoreszenzmikroskopie³⁾: Alle

¹⁾ Zitate in meinem Buch und bei L. Zechmeister, L. v. Chotnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode, 2. Aufl., Wien 1938. — H. H. Strain, Chromatographic Adsorption Analysis, New York [1942].

²⁾ Sease, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2242 [1947]. — Brockmann, Volpers, Naturwiss. 33, 58 [1946]; Chem. Ber. 82, 85 [1949]. — Pollard, McComie, Elbeth, Nature [London] 163, 292 [1949]; Holiday, Johnson, ebenda, S. 216. — Vgl. auch Th. Wieland, diese Ztschr. 60, 313 [1948].

³⁾ Vgl. Haftinger: Fluoreszenzmikroskopie, Leipzig, 1938. — Strugger: Fluoreszenzmikroskopie und Mikrobiologie, Hannover, 1948. — Beiträge zur Fluoreszenzmikroskopie, 1. Sonderband d. Ztschr. „Mikroskopie“, Wien, 1949. — Bei dieser Gelegenheit nenne ich zwei ausländische Monographien über Lumineszenz, die viele Weise zum Thema dieses Aufsatzes enthalten: M. Curie: Fluorescence et Phosphorescence, Paris, 1946; Pringsheim, Vogel: Luminescence of Liquids and Solids, New York, 1946.

Zuschriften

Beispiel einer Basizitätsänderung durch sterische Behinderung mesomerer Effekte

(Erläutert an neu berechneten Stuart-Atomkalotten)¹⁾

Berichtigung und Ergänzung zu einer gleichnamigen Arbeit²⁾

Von Prof. Dr. G. BRIEGLEB, Chem. Institut der Universität Würzburg

Durch Übersehen eines negativen Vorzeichens in der p_K -Angabe der Basenkonstante des Pikramids (I) und des Dimethyl-Pikramids (II) in einer amerikanischen Arbeit³⁾ sind leider in der oben genannten Arbeit²⁾ für I und II falsche Basenkonstanten angegeben worden⁴⁾, die im folgenden richtiggestellt werden sollen.

Die Basenkonstante von I ist $k_B = 5,16 \cdot 10^{-24}$, also gegenüber Anilin sehr stark erniedrigt. (Anilin (III): $k_B = 3,9 \cdot 10^{-10}$).

Es überlagern sich in I zwei Effekte:

a) Der bei III im Vergleich zu Alkylaminen maßgebende Effekt, näm-

¹⁾ G. Briegleb: Fortschr. chem. Forsch., herausgeg. von F. G. Fischer, K. Schäfer u. W. Kohlschütter, Springer-Vlg. 1950, Bd. 1, Heft. 4.

²⁾ G. Briegleb, diese Ztschr. 62, 262 [1950]. In den versandten Sonderdrucken dieser Arbeit wurden die Basenkonstanten I und II bereits korrigiert.

³⁾ L. P. Hammet u. M. A. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 56, 827 [1934].

⁴⁾ Ich möchte Dr. S. Hünig (Marburg) sehr herzlich dafür danken, daß er mich auf dieses Versehen freundlich aufmerksam machte.

Lumineszenzerscheinungen lassen sich auch im mikroskopischen Bereich untersuchen und anwenden. Gerade hierbei tritt die Überlegenheit der Lumineszenzmethoden in geeigneten Fällen besonders deutlich hervor. — Auch für ganz andersartige Anwendungen von fluoreszierenden Stoffen sind die Adsorptionsbedingungen, also die Grenzflächenverhältnisse wichtig. Ich nenne hier die Fluoreszenzaufheller („Blankophore“), deren Emission die gelbliche Färbung eines Gewebes zu weiß ergänzt (Krais¹⁰⁾.

Zum Abschluß weise ich auf die beigelegte Tabelle hin, in der versucht ist, in Stichworten alle zum Thema gehörigen Einzelfragen übersichtlich zusammenzustellen.

Methoden zur Untersuchung von Grenzflächen mit lumineszierenden Farbstoffen.

1) Fluoreszenzphotometrie von Lösungen als Hilfsmittel.	Adsorptionsindikatoren; Verteilungszahlen; Adsorptionsgleichgewichte; Elution; Adsorption an dunkel gefärbten Adsorbern (Kohle).
2) Unters. d. Lumineszenzeigenschaften d. Farbstoffe unmittelbar an d. Grenzfläche.	Natur der Grenzfläche bzw. der aktiven Stellen; Einfluß des Adsorptionsvorgangs; Komplexbildung; Sauerstoff- und Befeuchtungseinfluß; Selbstauslöschung am Adsorber; Komplexbildung; Auslöschung durch Sauerstoffmolekeln; Befeuchtungseffekte, z. T. durch Mitadsorption anderer Molekülen.
a) Mitleuchten während der Erregung. Spektralstruktur, Rotverschiebung	gleichartige Anwendgg. wie bei normaler Chromatographie; „Entwicklung“ der Fl.-fähigkeit von angelagerten Stoffen (oder ihrer Auslöschung) durch chem. Reaktion mit Flüssigkeiten od. Gasen
Fluoreszenzphotometrie	Einteilung und Einzelfragen wie bei a) (Experimentell größerer Aufwand erforderlich!)
pos. u. neg. Fluoreszenzchromatographie	Struktur (Anisotropie) lumineszierender Moleküle u. des Adsorbers; geordnete Anlagerung.
b) Nachleuchten nach Schluß d. Erregung	Energieübertragung u. Energiewandlung u. ihre Störung; Einfluß d. Verdichtung an Grenzflächen; Energieaustausch mit dem Grundmaterial.
c) Abhängigkeit der Fluoreszenzhelligkeit von d. Orientierung; polarisierte Emission	
d) Sensibilisierung u. Chemilumineszenz (auch Biolumineszenz).	

Eingeg. am 4. September 1950. [A 302].

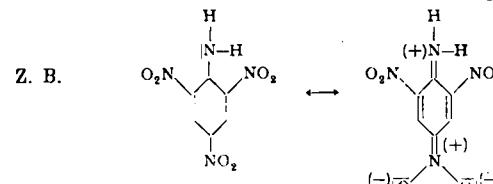
¹⁰⁾ Petersen, diese Ztschr. 61, 17 [1949]. — Kooy, Chem. Weekbl. 46, 2 [1950].

Berichtigung

Im Beitrag „Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Aluminiums“ von O. Glemser und L. Thelen (diese Zeitschrift 68, 269 [1950]) muß es bei der Berechnung der Analysenergebnisse heißen:

1) Säure Verbindungen: $(c-a) \cdot 1,699 = \text{mg Al}_2\text{O}_3$; $(c-a) \cdot 0,899 = \text{mg Al}$.
2) Bas. Verbindungen: $(c+b) \cdot 1,699 = \text{mg Al}_2\text{O}_3$; $(c+b) \cdot 0,899 = \text{mg Al}$.
Die freie Säure in Prozent H_2SO_4 ist auf $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ bezogen; bei den Beleganalysen enthalten 20 ml der Lösung 105,2 mg Al_2O_3 .

lich daß im Anilinium-Kation die Mesomerie solcher mesomerer Formen unterdrückt ist, an denen ein π -Elektron des N beteiligt ist.



b) Die Wirkung der NO_2 -Gruppen — vorwiegend mit Coulombschen Kräften (Feldeffekt) —, die auch für die Basizitätsänderung beim Übergang von III zu o-, m- u. p-Nitranilin maßgebend ist ($k_B = 7,4 \cdot 10^{-16}$, $4 \cdot 10^{-12}$ u. $1,3 \cdot 10^{-13}$ ³⁾.

Bei II entfällt infolge der behinderten Rotation der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe der dem Anilin analoge Effekt a) nämlich, daß in der freien Base von I elektromere Effekte auftreten, dagegen im Basen-Kation nicht. Daher muß die Basizität von II im Vergleich zu I etwa in dem Maße zunehmen, wie die Basizität von III im Vergleich zu den Alkylaminen abgenommen hat, d. h. also um etwa 5 Zehnerpotenzen, was in der Tat der Fall ist: k_B von II ist $2 \cdot 10^{-19}$ ³.

Die oben vorgenommene Richtigstellung der Absolutwerte der Basizitätskonstanten von I und II ändert somit nichts an dem relativen

Effekt der Basizitätsänderung durch sterische Behinderung der freien Rotation der $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppe in II, den wir zur Demonstration der von uns neu berechneten *Stuart*-Kalotten in der unter²⁾ zitierten Arbeit zusammen mit anderen Beispielen angeführt haben.

Außerdem haben wir inzwischen die Absorptionskurven von I und II gemessen, mit dem Ergebnis, daß diese sich prinzipiell sowohl in der Lage als auch in der Zahl der Absorptionsbanden unterscheiden⁶⁾.

Darüber hinaus eröffnet sich eine Möglichkeit, die mehr Coulombsche Wirkung der NO_2 -Gruppen auf die Basizität von $-\text{NH}_2$ („Feldeffekt“) von den mesomeren Effekten abzutrennen, indem man den Basizitätsunterschied zwischen Dimethylpikramid und Anilin wegen Fortfalls des Mesomerie-Anteils an der Basizitätserniedrigung infolge sterischer Behinderung zu überwiegendem Anteil auf einen Feldeffekt zurückführen kann⁶⁾.

G. Thomson⁷⁾ untersucht im Anschluß an Überlegungen von Wheland⁸⁾ den Einfluß der sterischen Behinderung auf die Basizität von Xylienen und N-Dimethyl-xylienen. In Tab. 1 sind die von Thomson bei $t = 25^\circ$ in 25-proz. Alkohol gemessenen Basenkonstanten zusammengestellt.

III	IV	V	VI	VII	VIII
Anilin	o-Tolidin	m-2-Xylidin	m-4-Xylidin	p-Xylidin	m-5-Xylidin
a) $1,8 \cdot 10^{-10}$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	$2,65 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$1,48 \cdot 10^{-10}$	$3,04 \cdot 10^{-10}$
b) $1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,18 \cdot 10^{-9}$	$4,13 \cdot 10^{-10}$	$1,92 \cdot 10^{-9}$	$1,56 \cdot 10^{-9}$	$3,04 \cdot 10^{-10}$

a) bezieht sich auf die nicht-methylierte Base und

b) auf die dimethylierte Base.

Tabelle 1

Bei IV_b, VI_b und VII_b, noch mehr aber bei V_b kann sich die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe nicht mehr zum Phenyl-Kern genau parallel stellen, wohl aber bei VIII. Entsprechend ist bei IV, VI, VII und V: $(k_B)_a < (k_B)_b$. Zunächst überraschend scheint aber, daß V_b nahezu die gleiche Basizität hat wie VIII_b. Dies veranlaßt Thomson anzunehmen, daß die Behinderung der Mesomerie infolge sterischer Verdrehung der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe keinen solchen starken, wenn überhaupt einen Einfluß auf die Basizität hat wie ein solcher von Wheland vermutet wurde. Auch ist ja der Unterschied in den Basen-Konstanten $(k_B)_a$ und $(k_B)_b$ bei IV, V, VI und VII im Vergleich zu dem entsprechenden Unterschied von I und II nur relativ gering. Wir wollen dazu folgendes bemerken:

Der Vergleich von VIII_a und V_a mit III zeigt, daß unabhängig von sterischen Effekten zwei CH_3 -Gruppen in 2,6-Stellung zur NH_2 -Gruppe die Basizität von III erniedrigen, dagegen in 3,5-Stellung die Basizität von III erhöhen. Daher braucht die Erhöhung der Basizität beim Übergang von V_a zu V_b infolge sterischer Behinderung der Mesomerie nicht die Basenkonstante von VIII_b überschreiten. Dennoch bleibt die Zunahme der Basenkonstante von V_a nach V_b evident.

Daß der Grad der Zunahme von a nach b bei IV, V, VI und VII nicht annähernd so groß ist, wie der beim Übergang von I nach II könnte, folgendermaßen erklärbar sein: Wie Bild 1 zeigt läßt sich mit den neu berechneten, dimensionsgerechten *Stuart*-Kalotten nachweisen, daß der Verdrehungswinkel φ der $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$ -Ebene mit der Phenylkernebene bei II erheblich größer ist als bei V ($\varphi_{II} \approx 80^\circ$, $\varphi_V \approx 20^\circ$).

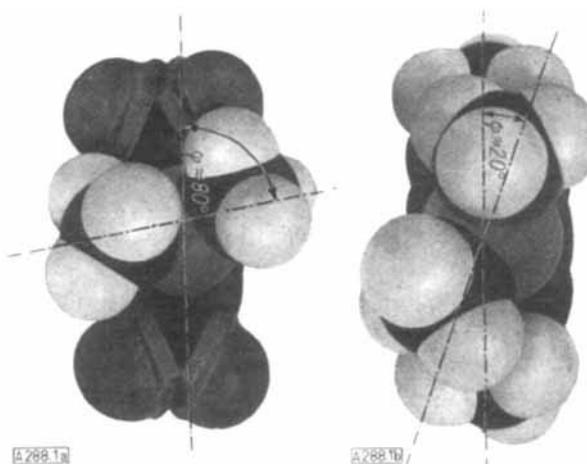


Bild 1

a) Dimethyl-Pikramid (II) b) N-Dimethyl-m-2-Xylidin (Vb)
Atomkalottenmodelle frontal in Richtung der Phenylkern-achse mit maßstabsrichtigen, inneratomaren Abständen nach neuen Prinzipien neu berechnet. In den bisherigen *Stuart*-Modellen ist in beiden Fällen die $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppe sterisch unbehindert frei drehbar.

*) Darüber und über weitere damit im Zusammenhang stehende Effekte hoffen wir in Bälde an anderer Stelle ausführlicher berichten zu können.

*) Vgl. auch die Unters. von G. Wheland, R. H. Brownell u. E. G. Mayer, J. Amer. Chem. Soc. 66, 827 [1934] über Beeinflussung der Säurestärke von 2,6- u. 3,5-Dimethyl-4-nitro und 4-Cyanophenolen.

*) G. Thomson, J. Chem. Soc. 1946, 1113.

*) G. W. Wheland, „The Theorie of Resonance“, 1944.

Der Grad der Aufhebung der Mesomerie infolge sterischer Verdrehung der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe gegen die Phenylkern-ebene ist aber vom Winkel der Verdrehung abhängig⁹⁾. Bei dem relativ kleinen Verdrehungswinkel im Falle V kann bei einer mit steigender Temperatur zunehmenden Anzahl von Molekülen die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe durch energiereiche Stöße zum Drehen gebracht werden¹⁰⁾.

Schließlich muß noch berücksichtigt werden, daß die Basizität nicht allein vom Grad der durch mesomere, also auch durch sterische Effekte beeinflußbaren Protonen-Ablösungsenergie des Protons vom N abhängig ist, sondern auch von der Entropieänderung der Reaktion: $\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$ in wässriger Lösung. Diese Entropieänderung kann bei tertiären und primären Aminen recht erheblich verschieden sein¹¹⁾ und hängt ebenfalls davon ab, ob und wie weit die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in 2,6-substituierten Aminen sterisch blockiert ist. Eingeg. am 26. Juni 1950 [A 288]

Lösliches Lignin aus Fichten- und Buchenholz

Von Dr. W. STUMPF und Prof. Dr. K. FREUDENBERG

Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

Vor kurzem ist es gelungen¹²⁾, aus methyliertem Fichtenholz mehr als ein Drittel des Lignin-Anteils unter schonenden Bedingungen als Methyläther herauszupräparieren, der in Chloroform, Aceton, Benzol usw. löslich ist, ein Molekulargewicht von etwa 1000 besitzt und mit dem methylierten Dehydrierungspolymerisat aus Coniferylalkohol in allen Einzelheiten übereinstimmt. Auch von dem methylierten, nach Brauns gewonnenen Lignin-Anteil ist jenes Methyllignin kaum zu unterscheiden. Das Lignin nach F. Brauns ist bekanntlich ein kleiner Anteil des gesamten Lignins, der bei niedriger Temperatur unmittelbar mit organischen Lösungsmitteln aus dem Holzmehl extrahiert wird und sich von anderen Lignin-Präparaten durch seine Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln sowie ein verhältnismäßig niederes Molekulargewicht (rund 800) unterscheidet.

Die Versuche mit dem methylierten Lignin führten zur Annahme, daß ein großer, wenn nicht der größte Teil des Lignins im Holze gleichfalls in einem ähnlichen Zustande vorhanden ist, wie ihn das Lignin nach Brauns zeigt. Tatsächlich gelingt es, mit organischen Lösungsmitteln, insbes. solchen wie Dioxan, Hydrofuran und anderen Äthern, die keine reaktionsfähigen Gruppen enthalten, bei Raumtemperatur den größten Teil des Lignins in löslicher Form aus Holzmehl (Fichte und Buche) zu isolieren, wenn man den Lösungsmitteln eine sehr geringe Menge einer Säure zusetzt. Zweckmäßig quillt man das Holz zunächst mit Wasser auf, verdrängt danach einen Teil des Wassers durch feuchtes, 10–20% Wasser enthaltendes Dioxan und extrahiert anschließend mit Dioxan, das ungefähr 1% Wasser enthält und in Bezug auf Salzsäure 0,1 n ist. Bemerkenswert ist, daß das System Dioxan-Wasser-Chlorwasserstoff in Bereichen geringen Wasser- und Chlorwasserstoff-Gehalts eine Mischungslücke aufweist.

Da ein großer Teil des Chlorwasserstoffs vom Holz gebunden wird, fließt anfangs eine chlorwasserstoff-freie Lignin-Lösung ab. Es ist anzunehmen, daß durch den sauren Protonendonator Protonenbrückenbindungen zwischen den Lignin-Molekülen oder zwischen Lignin- und Polysaccharidmolekülen gelöst werden und der Protonendonator an die Stelle von Hydroxyl-Gruppen im Holz tritt. Dafür spricht auch, daß der Lösungsvorgang um so besser verläuft, je kleiner das Dipolmoment des Äther-Bindungen enthaltenden Lösungsmittels ist.

Aus Buchenholz (*Fagus silvatica L.*) werden 85% des Lignin-Anteils, aus Fichte (*Picea excelsa Link*) etwas weniger in der hellen Farbe des Holzes gewonnen. Die Zusammensetzung der Fraktionen ändert sich mit der Extraktionsfolge wenig und stetig. Die ersten 5–7% stimmen mit dem Lignin nach Brauns überein, das selbst 1–2% des Lignin-Anteils ausmacht. Der Methoxyl-Gehalt steigt langsam an und bleibt, wenn etwa die Hälfte des Lignins extrahiert ist, in den weiteren Fraktionen unverändert. Die Ultra-Violett- und Ultra-Rot-Spektren der einzelnen Fraktionen sind einander sehr ähnlich. Zur Analyse dienten mittlere Fraktionen.

Fichte C 63,3% H 6,2% OCH_3 16,1%
Daraus berechnet: $\text{C}_{9}\text{H}_{8,7}\text{O}_{2,6}(\text{OCH}_3)_{0,98}$; Mol. Gew. der Einheit: 189
Buche C 61,7% H 6,0% OCH_3 22,2%

Die Präparate sind ein wenig reicher an Hydroxyl als Cuproxam oder Salzsäure-lignin.

Für eine chemische Bindung zwischen den löslichen Lignin-Anteilen und den übrigen Bestandteilen des Holzes wurden keine Anzeichen gefunden.

Eingeg. am 6. Nov. 1950. [A 307]

*) Vgl. ähnliche Überlegungen bei K. Ziegler, diese Ztschr. 61, 168 [1949], der den Einfluß der Resonanz auf die Radikalbildungstendenz z. B. des Hexaphenyläthans dahingehend überprüft, ob und wie weit die bei der Radikalbildung entstehenden Triphenylmethyle wirklich eben-scheibenförmig sein können. Die Frage, wie weit mesomere Effekte durch Verdrehung der miteinander konjugierten Systeme verringert oder ganz aufgehoben werden können, bedarf einer prinzipiellen Klärung. Sollte in der Tat die Mesomerie-Energie mit $\cos \varphi$ gehen (nach Seel, F., Naturwiss. 31, 504 [1943]), so ständen in den von uns behandelten Beispielen II und V die Einflüsse der mesomeren Effekte auf die Basizität – d. h. also auf $-RT \ln K_B$ – im Verhältnis $\cos \varphi_{II}/\cos \varphi_V = 0,04/0,178 = 5,4$, wie es auch etwa de facto der Fall ist. Vgl. dazu auch J. Guy., J. Chim.-Physique Physico Chim. biol. 46, 469 [1949].

*) Mit dieser Art Phänomen hängt auch unmittelbar die Frage der mehr oder weniger starken Racemisierungstendenz atropisomerer Moleküle zusammen.

*) Vgl. ausführliche Betrachtungen bei G. Briegleb, Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 53, 350 [1949].

*) K. Freudenberg u. R. Kraft, Chem. Ber. 83, 530 [1950].